

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

30. 9. 2004

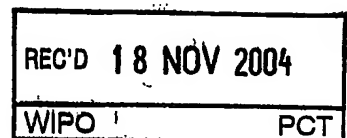
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 0 月 8 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 4 9 6 6 5  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 3 4 9 6 6 5 ]

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社アイエス

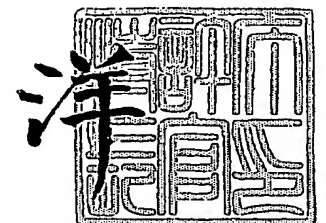


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P03AIS0010  
【提出日】 平成15年10月 8日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C08G 63/80  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区愛宕 2 丁目 3 番 1 号  
    【氏名】 稲田 修司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 広島県福山市加茂町中野 3 丁目 6 8 番地  
    【氏名】 佐藤 菊智  
【特許出願人】  
    【識別番号】 598059468  
    【氏名又は名称】 株式会社アイエス  
【代理人】  
    【識別番号】 100080609  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大島 正孝  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100109287  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 白石 泰三  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 006954  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9909828  
    【包括委任状番号】 0310638

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

成形用ポリエチレンテレフタレートを製造する方法であって、

(1) イオン含有量が 10 ppm 以下、酸価が 30 mg KOH/g 以下であるビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを縮合させて平均重合度 4~10 のオリゴマーとする縮合工程、

(2) 該オリゴマーを熔融重合させて固有粘度 0.50~0.65 のプレポリマーとする熔融重合工程、および

(3) 該プレポリマーのペレットを結晶化させてから 190~230℃の温度で固相重合させ、固有粘度が 0.65 以上であるポリエチレンテレフタレートとする固相重合工程、からなる成形用ポリエチレンテレフタレートの製造方法。

**【請求項 2】**

固相重合したポリエチレンテレフタレートの末端カルボキシル基濃度が 10 eq/ton 以下、環状三量体の含有量が 2,000 ppm 以下である、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの光学密度が 0.000~0.010 である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの純度が 95 重量%以上である、請求項 1~3 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 5】**

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートに、該ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの酸成分当り 0.5~5 モル%のイソフタル酸を添加する、請求項 1~4 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 6】**

縮合工程において、7~70 kPa の圧力、220~270℃の温度で縮合させる請求項 1~5 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 7】**

縮合工程において、重合触媒および安定剤の存在下で縮合させる、請求項 1~6 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 8】**

プレポリマーの末端カルボキシル基濃度が 10 eq/ton 以下である、請求項 1~7 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 9】**

熔融重合工程において、最終的に 25~140 Pa の圧力および 270~290℃の温度で熔融重合させる請求項 1~8 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 10】**

成形用ポリエチレンテレフタレートであって、

(a) 固有粘度が 0.65 以上、

(b) 末端カルボキシル基濃度が 10 eq/ton 以下、

(c) 環状三量体の含有量が 2,000 ppm 以下であり、かつ

(d) 290℃で 30 秒熔融保持した後の環状三量体の含有量が 3,500 ppm 以下、であることを特徴とする成形用ポリエチレンテレフタレート。

**【請求項 11】**

末端カルボキシル基濃度 (b) が 6 eq/ton 以下である、請求項 10 に記載の成形用ポリエチレンテレフタレート。

**【請求項 12】**

環状三量体の含有量 (c) が 1,000~1,800 ppm であり、290℃で 30 秒熔融保持した後の環状三量体の含有量 (d) が 2,500~3,500 ppm である、請求項 10 に記載の成形用ポリエチレンテレフタレート。



【書類名】明細書

【発明の名称】成形用ポリエチレンテレフタレートおよびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は成形用ポリエチレンテレフタレートの製造方法に関し、さらに詳しくはビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを出発原料とした、環状三量体の含有量の少ない成形用ポリエチレンテレフタレートの製造方法に関する。また本発明は成形用ポリエチレンテレフタレートに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略称することがある)は、物理特性、化学特性に優れることから、種々の用途、例えば繊維、フィルム(含シート)、容器、電気部品等の素材として、大量に生産され、かつ広い用途に使用されている。特に、ボトルはその需要が急速に拡大している。

【0003】

一口にPETといっても、要求される特性は用途によって異なる。例えば、ボトル用のPETは、ボトル特性(透明性、強靱性、フレーバー性等)、成形性等から、衣料用繊維、フィルム(含シート)用のものよりも高い重合度のポリマーにすること、環状三量体やアルデヒドの含有量を少なくすることが要求される。

【0004】

ボトル用PETは、通常、テレフタル酸とエチレングリコールをエステル化反応させ、続いて熔融重合を行ってプレポリマーとし、次いで該プレポリマーを固相重合することで製造されている。この固相重合は、上述の高い重合度、環状三量体やアルデヒドの少ない含有量等を達成するのに有効である。しかし、これら特性は、通常、熔融成形過程で悪化するので、ボトル製造時に上述の固相重合効果が減殺され、ボトルの要求特性を満足できない場合が生じる。例えば、固相重合した固有粘度が約0.82のボトル用ポリマーは、通常、環状三量体の含有量が3,000ppm程度に低減されているが、このポリマーを用いて290℃で射出成形してボトルを製造すると、熔融成形過程で環状三量体の含有量が4,500~5,000ppm程度に増加する。この含有量はボトルの用途に制限を加えたり、ボトルの生産性を低下することになる。

【0005】

ボトル用PETは、通常、熔融重合したプレポリマーを窒素雰囲気190~230℃の温度で約20時間固相重合することで製造されるが、その主たる理由として、固相重合時間をさらに長くしても環状三量体の低減効果は小さく、含有量を例えば2,500ppm以下にするのが極めて難しい状況にあり、同時にポリマーの固有粘度が大きくなりすぎてボトルの生産性が低下することが挙げられる。このことは、固相重合処理のみでは、ポリマーの固有粘度を熔融成形性に優れた範囲に止めながら環状三量体の含有量を少なくするという相反する特性を満足されるのが難しい状況にあることを示している。

【0006】

そこで、熔融成形過程での環状三量体の副生を抑える方法が検討され、幾つかの提案がされている。例えば、熔融成形過程での環状三量体の副生を抑える方法として、固相重合したポリマーを50~110℃の熱水または70~150℃の水蒸気と接触させて重合触媒を不活性化させる方法(特許文献1、特許文献2、特許文献3等)が提案されている。そしてこの方法によれば、固相重合後と290℃で熔融成形した後の環状三量体の含有量に殆ど差がなく、環状三量体の含有量が2,800~3,900ppmのボトルを製造できる実施例が示されている。

【0007】

また、特許文献4には、イソフタル酸(以下、IPAと略称することがある)を0.5~3.0モル%、ジエチレングリコール(以下、DEGと略称することがある)を1.0~2.5モル%共重合させた、極限粘度が0.6~1.5dl/g、末端カルボキシル基

濃度が  $18 \text{ eq} / \text{ton}$  以下、環状三量体の含有量が  $0.4$  重量% 以下のコポリエチレンテレフタレートが溶融成形時の環状三量体の副生量が小さいポリマーであること、具体例（環状三量体の量の最も少ない例）として、IPA を  $2.0$  モル%、DEG を  $2.0$  モル% 共重合させた、極限粘度が  $0.83 \text{ dl} / \text{g}$ 、末端カルボキシル基濃度が  $10.2 \text{ eq} / \text{ton}$ 、環状三量体の含有量が  $0.23$  重量% ( $2,300 \text{ ppm}$ ) の固相重合コポリエチレンテレフタレートをシリンダー温度  $265^\circ\text{C}$  で射出成形すると、環状三量体の含有量が  $0.25$  重量% ( $2,500 \text{ ppm}$ ) の成形物が得られたことが記載されている。ただしこの公報には、ポリマー温度を  $290^\circ\text{C}$  としたときの環状三量体の含有量については何ら触れられていない。

【特許文献 1】特開平 3-47830 号公報

【特許文献 2】特開平 8-231689 号公報

【特許文献 3】特開平 6-234834 号公報

【特許文献 4】特許第 3072939 号特許公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者は、固相重合したポリマーの温水（または水蒸気）処理を省略して、該温水（または水蒸気）処理で得られるポリマーと同程度の環状三量体含有量の成形品を製造できる成形用ポリエチレンテレフタレートを開発すべく鋭意研究した結果、イオン含有量および酸価が特定の範囲にあるビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート（以下、BHET と略称することがある）を出発原料としポリエチレンテレフタレート（PET）を製造すると、目的とするポリマーを得ることができることを見出した。かかる方法によれば、固相重合後の環状三量体の含有量が  $2,000 \text{ ppm}$  以下で、溶融成形後の環状三量体の含有量を  $3,500 \text{ ppm}$  以下に抑えることのできる成形用 PET を得ることができ、この成形用 PET はボトルの成形性に優れることを見出し、本発明に到達した。

【0009】

したがって、本発明の目的は、イオン含有量および酸価が特定の範囲にある BHET を出発原料とし、環状三量体の含有量の少ない成形用 PET を製造する方法を提供することにある。

【0010】

本発明の他の目的は、固相重合後の（a）固有粘度が  $0.65$  以上、（b）末端カルボキシル基濃度が  $10 \text{ eq} / \text{ton}$  以下、（c）環状三量体の含有量が  $2,000 \text{ ppm}$  以下であり、かつ（d） $290^\circ\text{C}$  で  $30$  秒溶融保持した後の環状三量体の含有量が  $3,500 \text{ ppm}$  以下である、成形用 PET を提供することにある。

【0011】

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、第 1 に、成形用ポリエチレンテレフタレートを製造する方法であって、  
（1）イオン含有量が  $10 \text{ ppm}$  以下、酸価が  $30 \text{ mg KOH} / \text{g}$  以下であるビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを縮合させて平均重合度  $4 \sim 10$  のオリゴマーとする縮合工程、  
（2）該オリゴマーを溶融重合させて固有粘度  $0.50 \sim 0.65$  のプレポリマーとする溶融重合工程、および  
（3）該プレポリマーのペレットを結晶化させてから  $190 \sim 230^\circ\text{C}$  の温度で固相重合させ、固有粘度が  $0.65$  以上であるポリエチレンテレフタレートとする固相重合工程、からなる成形用ポリエチレンテレフタレートの製造方法である。

【0013】

この製造方法は、好ましい態様として、固相重合したポリエチレンテレフタレートの末端カルボキシル基濃度が  $10 \text{ eq} / \text{ton}$  以下、環状三量体の含有量が  $2,000 \text{ ppm}$

以下であることを包含する。

また、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート光学密度が0.000~0.010であること、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの純度が95重量%以上であることを包含する。

さらに、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートに、該ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの酸成分当り0.5~5モル%のイソフタル酸を添加することを包含する。

#### 【0014】

好ましい態様として、縮合工程において、7~70kPaの圧力、220~270℃の温度で縮合させること、重合触媒および安定剤の存在下で縮合させることを包含する。

また、熔融重合工程において、最終的に25~140Paの圧力および270~290℃の温度で熔融重合させること、プレポリマーの末端カルボキシル基濃度が10eq/ton以下であることを包含する。

#### 【0015】

本発明は、第2に、成形用ポリエチレンテレフタレートであって、

- (a) 固有粘度が0.65以上、
  - (b) 末端カルボキシル基濃度が10eq/ton以下、
  - (c) 環状三量体の含有量が2,000ppm以下であり、かつ
  - (d) 290℃で30秒熔融保持した後の環状三量体の含有量が3,500ppm以下、
- であることを特徴とする成形用ポリエチレンテレフタレートである。

#### 【0016】

この成形用ポリエチレンテレフタレートは、好ましい態様として、末端カルボキシル基濃度(b)が6eq/ton以下であることを包含する。また、環状三量体の含有量(c)が1,000~1,800ppmであり、290℃で30秒熔融保持した後の環状三量体の含有量(d)が2,500~3,500ppmであることを包含する。

#### 【発明の効果】

#### 【0017】

本発明の方法によれば、環状三量体の含有量が少なく、かつ熔融成形しても環状三量体の含有量が所定値以下で成形に適したポリエチレンテレフタレートの製造方法が提供される。

#### 【0018】

さらに具体的には、本発明によれば、(a)固有粘度が0.65以上、(b)末端カルボキシル基濃度が10eq/ton以下、(c)環状三量体の含有量が2,000ppm以下であり、(d)290℃で30秒熔融保持した後の環状三量体の含有量が3,500ppm以下である成形用ポリエチレンテレフタレートが得られる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0019】

##### (出発原料)

本発明の方法においては、出発原料として、(A)イオン含有量が10ppm以下、酸価が30mgKOH/g以下であるビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)を用いる。このBHETは、さらに、イオン含有量が5ppm以下、特に2ppm以下であること、また酸価が10mgKOH/g以下、特に4mgKOH/g以下であることが好ましい。また、BHETは、光学密度が0.000~0.010、さらには0.000~0.006、特に0.000~0.004であることが好ましい。

#### 【0020】

さらにまた、このBHETは、純度が95重量%以上、さらには98重量%以上であることが好ましい。ここで、BHETの純度とは、BHETの占める割合(重量%)であり、他の成分としては実質的にBHETのオリゴマー(重合度が約2~10の範囲のもの)、モノ(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(以下、MHETと略称することがある)、2-ヒドロキシエチル[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]テレフタレート(

以下、DEGエステルと略称することがある) およびジカルボン酸の一種以上からなるものである。例えば、出発原料がBHET 95重量%とテレフタル酸(以下、TPAと略称することがある) および/またはイソフタル酸(IPA) 5重量%の混合物であると、この純度は95重量%となる。そしてこの場合、このBHETの酸価が $0 \text{ mg KOH/g}$ であると、出発原料の酸価は約 $50 \text{ mg KOH/g}$ となる。また、出発原料がBHET 97重量%、DEGエステル1重量%およびIPA 2重量%の混合物であると、この純度は97重量%となる。そしてこの場合、このBHETの酸価が $0 \text{ mg KOH/g}$ であると、出発原料の酸価は約 $20 \text{ mg KOH/g}$ となる。

#### 【0021】

このBHETのイオン濃度が $10 \text{ ppm}$ を超えると、固相重合したポリマーの環状三量体の含有量が多くなり、また、酸価が $30 \text{ mg KOH/g}$ を超えると、固相重合したポリマーの環状三量体の含有量が多くなり、好ましくない。また、出発原料の光学密度が大きくなると、ポリマーの色調が悪くなる傾向にあり、ポリマーの用途に制限を受けることがあるので、この光学密度はできるだけ小さいことが好ましい。

#### 【0022】

本発明におけるBHETとしては、その製造法によって限定されるものではないが、屑PET、特に回収ペットボトルを粉砕したものをエチレングリコール(以下、EGと略称することがある) で分解(解重合)して分解生成溶液(分解生成物のEG溶液)とし、次いでこの分解生成溶液を精製処理に付して得られたもの、TPAとEGとをエステル化反応させて得られたもの、ジメチルテレフタレート(以下、DMTと略称することがある) とEGとをエステル交換反応させて得られたもの等を用いるのが好ましく、これらのうちでも屑ポリエチレンテレフタレート(特に、回収ペットボトルを粉砕したもの)をEGで分解(解重合)して分解生成溶液(分解生成物のEG溶液)とし、次いでこの分解生成溶液を精製処理に付して得られたものを用いるのが特に好ましい。

#### 【0023】

この屑PETからの方法をさらに説明すると、屑PET、特に回収ペットボトルを粉砕したものをEGで分解(解重合)して分解生成溶液(分解生成物のEG溶液)とし、次いでこの分解生成溶液を精製処理に付して、イオン含有量が $10 \text{ ppm}$ 以下、酸価が $30 \text{ mg KOH/g}$ 以下、さらには純度が95重量%以上のBHETを得、このBHETを出発原料として用いるのが特に好ましい。

#### 【0024】

その際、PET、特にペットボトル(着色ペットボトルや透明ペットボトル)に用いられるPETは、如何なる方法により製造されたものであっても良く、ホモポリマーまたはそのコポリマー、例えばIPA、1,4-シクロヘキサンジメタノール(以下、1,4-CHDMと略称することがある)、1,4-ブタンジオール(以下、BDと略称することがある)等を小割合(例えば、全酸成分当り10モル%以下)共重合したコポリマー等のいずれであっても良い。BHETは、光学密度が0.010以下、さらには0.006以下、特に0.004以下であることが好ましい。なお、光学密度の最小値は0.000である。

#### 【0025】

前記PETをEGを用いて分解(解重合;グリコリシス)する反応は、本発明者が先に提案した方法と条件、例えば国際公開第01/10812号パンフレット、国際公開第02/10117号パンフレット、特開2002-121173号公報等に記載されている方法と条件をはじめとして、従来から知られている方法と条件で行うことができる。

#### 【0026】

この分解反応(解重合反応)を効率的に行うには、例えば、PETを、先ずBHETおよび/またはその縮合物(好ましくは、重合度が約2~10の範囲内にあるオリゴマー)を主成分とする解重合剤(好ましくは、粗BHETの蒸留残渣)と高められた温度で接触させて予備的に解重合(予備解重合)し、次いで過剰のEGを用いて解重合(本解重合)をさらに進めて粗BHETを含有する分解生成溶液を調製するのが好ましい。このEGは



精製されたEGでも良いが、他のグリコールを小割合含有しているEGや後述する晶析・固液分離において発生した粗EGを混合したEGも使用することができる。

#### 【0027】

予備解重合において、PETとBHET（および／またはその縮合物）との量比は、PET 1重量部当り、BHET（および／またはその縮合物）を0.1～4.5重量部、さらには0.1～2.0重量部、特に0.1～1.0重量部であることが好ましい。予備解重合の温度は180～290℃、さらには190～270℃、特に200～260℃であることが好ましい。反応時間は0.1～5.0時間、さらには0.3～1.5時間であることが好ましい。予備解重合により得られる分解生成物は、重合度が約5～40、さらには10～30のものが好ましい。

#### 【0028】

予備解重合によって得られる予備解重合物とEGとの解重合反応（本解重合反応）の温度は190～265℃、さらには200～220℃であることが好ましい。この予備解重合物とEGとの量比は、予備解重合物1重量部当り、EGを0.5～8.0重量部、さらには2.0～7.0重量部であるのが好ましい。予備解重合物の量がEGに対して少なすぎると、生成するBHETの量がEGへの飽和溶解度より小さくなり、脱イオン処理に付される全液量に対して得られる最大の収量より少ない量でしかBHETが得られなくなるため経済的でない。一方、予備解重合物の量がEGに対して多すぎると、BHETのオリゴマーが増加してBHETの収率が低下する。また、BHETがEGの飽和溶解度を超えて存在すると、BHETが析出するために脱イオン処理ができなくなる。解重合反応時間は0.5～5.0時間、さらには0.5～2.0時間であることが好ましい。この解重合によって得られる予備解重合物はBHETを主成分とし、少ない割合（例えば、全溶質当り20重量%以下、さらには10重量%以下）で重合度が2～20、さらには2～10のオリゴマーを含むことのできるものである。

#### 【0029】

また、前記解重合剤としてEGを最初から用いる場合には、分解反応の温度は180～230℃、さらには190～220℃であることが好ましい。分解（解重合）時のPETとEGの量比は、重量比で1：9～3：7であることが好ましい。

#### 【0030】

前記分解反応（解重合反応）は、解重合反応装置に精留塔を設け、反応溶液から水分を系外へ留去しながら行うのが好ましい。その際、蒸発したEGは系内へ戻すようにするのが好ましい。分解処理をこのようにして行うことで、カチオン交換体と接触させる際分解生成溶液中の水分量を少なくすることができるので、脱カチオン処理に伴う加水分解反応を抑制することができる。カチオン交換体と接触させるEG溶液中に含まれる水分量が0.5重量%以下となるように調整することが好ましい。水分量は、該分解生成溶液を京都電子工業（株）製MK-S S型カールフィッシャー水分計により計測することによって得られる。

#### 【0031】

かかる分解処理により得られる分解生成溶液は、通常、BHETを主たる溶質とし、EGを主たる溶媒とし、副溶質として、原料のPETに含まれていたり、分解反応（解重合反応）時の副反応により発生したりするDEGのエステルを含み、さらに他の溶質成分としてBHETのオリゴマーやMHETを、また非溶質成分として原料PETに含まれていたDEG成分や分解反応時の副反応により発生したDEG成分による遊離DEG等を含むことがある。

#### 【0032】

さらに、分解反応（解重合反応）に用いた触媒（例えば、苛性ソーダ、苛性カリのようなアルカリ化合物等）、ポリエステル製造工程の重縮合反応に用いた触媒（例えば、酸化アンチモンのようなアンチモン化合物、酸化ゲルマニウムのようなゲルマニウム化合物、アルコキシチタンのようなチタン化合物等）、安定剤（例えば、リン化合物等）および帯電防止剤などの添加剤、着色ボトル等に用いられていた着色剤（例えば、ベンガラ、カー

ボンブラック、フタロシアニンプルー、モノアゾイエロー等)、および種々の予想し難い汚れ等に由来する不純物イオン等を含むことができる。

#### 【0033】

前記分解反応に用いられる溶媒はエチレングリコール以外の他のグリコールを小割合(好ましくは、10重量%以下)で含有していてもよい。

#### 【0034】

前記分解生成溶液は、固形分(溶質)濃度が好ましくは5~40重量%、さらに好ましくは10~30重量%、特に好ましくは17~23重量%である溶液であることが好ましい。そして、分解反応(解重合反応)で得られた溶液の固形分濃度がこの範囲を満足しない場合には、EGを用いて濃度調整することが好ましい。

#### 【0035】

前記分解生成溶液は、その精製処理において、先ず50℃以上100℃以下、好ましくは70~90℃の温度で活性炭と接触せしめることが好ましい。この処理では、親水性基(例えば、カルボキシ基等)を有する顔料(例えば、カラーインデックス・ピグメントイエロー151等)は吸着除去できないことがあるが、他の着色剤は吸着除去される。この活性炭処理はイオン交換体の性能低下を起こす成分の除去にも有効である。

#### 【0036】

前記分解生成溶液の活性炭処理は、例えば、カラム等に充填した活性炭の層中に分解生成溶液を通過させることにより両者を接触させて行うことができる。分解生成溶液が懸濁液である場合、活性炭層内に閉塞を生じて該溶液の通過不良または通過抵抗斑による偏流が起こり、安定した脱色処理がし難くなる。したがって、活性炭との分解生成溶液との接触は、必要に応じ、活性炭処理前および/または処理後に該溶液から1μm以上の固形不純物、例えば微粒子を除去した後、該溶液の温度をイオン交換樹脂の最高使用温度以下であって且つジカルボン酸のエチレングリコールエステル、殊にBHETの結晶が分解生成溶液から析出しない温度で行うことが好ましい。

#### 【0037】

前記活性炭としては、例えば石炭系活性炭、木質系活性炭等を挙げることができる。これらの中、石炭系活性炭の活性炭(例えば、三菱化学(株)製「ダイアホープ008」)が特に好ましく挙げられる。また、活性炭の形状については、例えば粉末活性炭、粒状活性炭、繊維状活性炭などが挙げられるが、これらの活性炭のうち、本発明における不純物の除去効果および加熱再生における強度の点で、石炭系の粒状活性炭が好ましい。これら活性炭の(粒子の)大きさは、最大径が1~3mm程度であることが好ましい。

#### 【0038】

この活性炭が破過に達するまでの通液量は、該溶液の汚れ具合にもよるが、活性炭100重量部当たり、4,700~19,000重量部であることが好ましい。なお、活性炭の破過の状況は、例えば、前もって活性炭の破過状況と吸着処理後の分解生成溶液のOD値(光学密度)との関係を求めておき、このOD値を測定することで知ることができる。

#### 【0039】

前記分解生成溶液は、活性炭と接触させた後、カチオン交換体と接触させ、次いでアニオン交換体と接触させるのが好ましい。分解生成溶液の脱イオン処理は、例えば、カラム等に充填したイオン交換体の層中に分解生成溶液を通過させることにより両者を接触させて行うことができる。もし、イオン交換処理の後に活性炭処理を行うと、本来活性炭で吸着されるべき、顔料や異物がイオン交換体の表面に吸着されたりして、イオン交換の効率を阻害するので好ましくない。また、アニオン交換体と接触させた後でカチオン交換体と接触させると、分解生成溶液のその後の工程での副反応(DEGやDEGエステルの生成等)を引き起こすので好ましくない。前記カチオン交換体およびアニオン交換体の形状としては、例えば粒子状、鎖状、繊維状および無定形状が挙げられる。粒子状である場合、例えばこれをカラムに充填し、分解生成溶液をカラムに流すことにより両者を接触させることができる。

#### 【0040】

前記分解生成溶液が懸濁液である場合、活性炭処理の場合と同じように、イオン交換体層内に閉塞を生じて該溶液組成物の通過不良または通過抵抗斑による偏流が起り、安定した脱イオン処理がし難くなる。したがって、カチオン交換体およびアニオン交換体と分解生成溶液の接触は、必要に応じ、活性炭処理後に該溶液から $1\mu\text{m}$ 以上の固形不純物、例えば微粒子を除去した後、該溶液の温度をイオン交換樹脂の最高使用温度以下であって且つジカルボン酸のエチレングリコールエステル、ことにB H E Tの結晶が分解反応（解重合反応）溶液から析出しない温度で行うことが好ましい。

#### 【0041】

一般に、カチオン交換体の最高使用温度はアニオン交換体のそれよりも高いので、カチオン交換処理後に処理液をアニオン交換体の最高使用温度以下まで冷却するか、または、アニオン交換体の最高使用温度以下でカチオンおよびアニオンの交換処理を行うのがよい。イオン不純物に占めるカチオンの割合はアニオンの割合に比して圧倒的に多いのが普通であることおよび、下記のようにカチオン交換によって分解生成溶液の酸性度が低下し後工程での副反応を引き起こすので、カチオン交換処理後にアニオン交換処理を行うのが好ましい。

#### 【0042】

前記分解生成溶液はカチオン交換体と滞留時間3～30分、さらには3～15分で接触させるのが好ましい。さらに、分解生成溶液とカチオン交換体との接触は空間速度 $1\sim 12\text{hr}^{-1}$ 、さらに空間速度 $4\sim 9\text{hr}^{-1}$ で行うのが好ましい。この滞留時間が3分未満だと、十分なカチオン交換処理が行えず、他方30分を超えると、EGの脱水反応によりDEGや水が生成する。このため、生成した水により、B H E Tおよび/またはそのオリゴマーの加水分解反応によるカルボキシル基の生成が進み反応系の酸価が高くなり、また、生成したDEGとB H E Tとのエステル交換反応によりDEGエステルへの転化量が許容値以上となるため、好ましくない。そして、カチオン交換体との接触処理後、分解生成溶液は3秒以上10分以内、さらには3秒以上5分以内、とくに3秒以上3分以内にアニオン交換体と接触させるのが好ましい。これによって上記脱水反応、エステル交換反応および加水分解反応を抑制することができる。

#### 【0043】

前記カチオン交換体としては陽イオン交換樹脂が好ましく、前記アニオン交換体としては陰イオン交換樹脂が好ましい。陽イオン交換樹脂の陽イオン交換官能基としては、例えば $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、等が挙げられる。また、陽イオン交換樹脂としては、例えばダイヤイオン（三菱化学（株）製）のSK1B、SK104、SK110、SK112、SK116等またはアンバーライト（ロームアンドハースジャパン（株）製）のIR120B、IR120BN、IR124、200CT等として市販されているものを用いることができる。これらの市販品は、通常、イオン交換官能基が例えばナトリウム塩等の塩として安定化されているので、使用に際しては上記の如き遊離の酸基に変換するのが好ましい。

#### 【0044】

前記陰イオン交換樹脂としては、陰イオン交換官能基として、例えば $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_n\text{H}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ 等を持つものを挙げるができる。これらの陰イオン交換樹脂としては、例えばダイヤイオン（三菱化学（株）製）のWA10、WA20、WA21J、WA30等またはアンバーライト（ロームアンドハースジャパン（株）製）のIRA67、IRA400J、IRA96SB、XE583等として市販されているものを用いることができる。

#### 【0045】

また、ゲル型の陰イオン交換樹脂には亀裂タイプと無亀裂タイプとがあるが、無亀裂タイプの方がB H E Tの吸着量が少ないので好ましい。さらに、ゲル型に比べて物理的耐久性に優れ、交換吸着速度の大きいイオン交換樹脂である多孔体、いわゆるMR型（マイクロポラス型）を使用することもできる。

カチオン交換樹脂の最高使用温度は、強酸性のスチレン系の場合で $120^\circ\text{C}$ 程度、弱酸

性のメタクリル系の場合で100℃程度である。一方、アニオン交換樹脂の最高使用温度は、強塩基性の4級アンモニウム型の場合、交換基が-OH型のもので40~60℃程度、-Cl型のもので約80℃以下、弱塩基性の1~3級アミン(-NH<sub>2</sub>R、-NHR<sub>2</sub>、-NR<sub>3</sub>)型の場合、約100℃以下である。上記温度から、例えば120℃以下の温度でカチオン交換処理を行った後、40~60℃の温度に冷却してアニオン交換処理を行うことが好ましくなる。温度が低下することによるBHETの飽和溶解度の低下によりBHETが析出する場合には、所望の温度のEGを適量添加すればよい。経済的には、50~100℃、より好ましくは60~95℃、さらに好ましくは70~90℃の温度でカチオン交換処理を行った後、1~3級アミン型のアニオン交換樹脂を用いてアニオン交換処理を行うのがよい。その際、1~3級アミン型のアニオン交換樹脂は、中性ないし酸性（好ましくは酸性）で解離してイオン交換能を生じるので、カチオン交換樹脂（好ましくは強酸性カチオン交換樹脂）と混合して用いるのが好ましい。前記アニオン交換樹脂と強酸性カチオン交換樹脂の混合割合（容量比）は1:3~5:1、さらには1:2~3:1であることが好ましい。

#### 【0046】

分解反応生成溶液中のカチオンとしては、前記した分解反応（解重合反応）触媒に由来するNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等が挙げられ、また、ポリエステル製造工程の重縮合反応等に使用される触媒や特性付与剤に由来するCa<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Sb<sup>3+</sup>、Ge<sup>2+</sup>、Ti<sup>4+</sup>等が挙げられる。一方、アニオンとしては、安定剤に由来するPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>等の他に、ポリエチレンテレフタレートに付着等したイオンであるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>等が挙げられる。アニオンに比してカチオンの方が圧倒的に多いので、カチオン交換処理後にアニオン交換処理を行うのが好ましい。

#### 【0047】

前記カチオン交換反応により水素イオンが発生して、被処理液は酸性を呈する。発生した水素イオンは、EGの脱水反応を促してDEGや水を発生させ、また、PETの分解（解重合）により生成したBHETとDEGとのエステル交換反応を促して、DEGエステルを副生させる。また、被処理液中に水が多量に存在すると、BHETは加水分解を起こして、MHETを生成する。さらに、これらの反応は、溶液が例えば80~90℃の高温で処理されることにより、常温よりも一層促進される。したがって、カチオン交換処理してからアニオン交換処理を行うまでの時間はできるだけ短いのが好ましい。この時間は、前述したように、3秒以上10分以内、さらには3秒以上5分以内、特に3秒以上3分以内とするのが好ましい。

#### 【0048】

BHETのエステル交換反応や加水分解反応を抑制するためにアルカリを添加して水素イオンを中和する方法が考えられるが、この場合アルカリに由来する新たなカチオンが系にもたらされることになり、先に行ったカチオン除去処理が無駄となるので好ましくない。

#### 【0049】

前記カチオン交換処理過程でのエステル交換反応を抑制するには、カチオン交換処理の滞留時間を短くするのが好ましい。イオン交換処理を行う際の温度が高いほどイオン交換速度は大きくなるが、一方でエステル交換反応速度も大きくなるので、該エステル交換反応による分解生成物の転化量が許容値以下となるように滞留時間を短くする。

#### 【0050】

前記精製処理においては、カチオン交換処理後、できるだけ速やかにアニオン交換処理を行うことにより、PETをEGで分解して得た分解生成物のエステル交換反応および加水分解反応を抑制する。アニオン交換処理により水酸化物イオンが発生して水素イオンと中和反応を起こすので、反応液中の水素イオンを減少させることができる。

#### 【0051】

イオン交換処理後の分解生成物溶液は、該溶液中のイオン含有量を電気伝導度で表示すると、0.2~0.6 μS/cm、さらには0.2~0.5 μS/cmであることが好ま

しい。さらに、該溶液の pH を 2.5~7.0、特に 3.0~5.0 とするのが好ましい。この電気伝導度を  $0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$  より小さくするには、イオン交換処理の時間を長くする必要があり、このことが副反応を増大させ、また pH が 2.5 より小さくなる、すなわち酸性側に近づくことになり好ましくない。一方、 $0.6 \mu\text{S}/\text{cm}$  より大きいと、晶析処理において析出粒子の成長が阻害され、析出粒子が小さく、濾過における収率の低下および不純物の残留による品質の低下をもたらす、好ましくない。なお、電気伝導度はサンプルにフォックスボロー社製導電率計 873CC を直接適用することで計測することができる。

#### 【0052】

活性炭処理およびイオン交換処理を行った分解生成物溶液は、好ましくは  $15\sim 30^\circ\text{C}$  へ冷却することにより、溶質の BHET の晶析分離を行い、溶媒である EG 可溶性の副反応物や着色性物質を除去したのち、公知の蒸発・蒸留処理をすることにより高純度 BHET とするのが好ましい。通常、上記の前処理で取りきれなかった着色剤や着色性物質は、必ずしも晶析処理を経ることなく、蒸発・蒸留処理を施すことによって除去が可能であると考えられるが、着色剤が昇華性を有する場合や、前処理の工程で発生する着色性物質を蒸留処理の工程に送り込まないようにするには、晶析分離が有効である。この晶析処理では、析出する BHET の大きさを平均粒径では  $20\sim 300 \mu\text{m}$ 、さらには  $40\sim 200 \mu\text{m}$  とするのが好ましく、析出物は固液分離手段、好ましくは濾過装置で固液分離するのが好ましい。この平均粒径は、島津製作所製 SALT-200VER を用いて 10 倍希釈で測定することにより求めることができる。BHET の蒸発・蒸留は、単蒸留あるいは分子蒸留処理で行うことが好ましい。例えば、BHET の分子蒸留は  $25 \text{ Pa}$  以下、さらには  $15 \text{ Pa}$  以下の圧力下、 $180\sim 220^\circ\text{C}$ 、さらには  $185\sim 205^\circ\text{C}$  の温度で行うのが好ましい。かかる分子蒸留によって純度 95 重量%以上、さらには 98 重量%以上に精製した BHET が工業的に有利に得られる。

#### 【0053】

前記 BHET の製造に、屑 PET、特にペットボトルを出発原料とすると、屑 PET のケミカルリサイクルを可能とし、エコ技術として極めて有用なものとなる。また場合によっては、BHET として、TPA と EG のエステル化反応生成物や、DMT と EG のエステル交換反応生成物を用いることができる。これら反応生成物は、所望により、前述した精製方法で精製することができる。また、国際公開第 01/10812 号パンフレット記載の方法で精製することができる。

#### 【0054】

本発明における BHET、すなわちイオン含有量が  $10 \text{ ppm}$  以下、酸価が  $30 \text{ mg KOH/g}$  以下である BHET は、まず、縮合（オリゴマー化）させて平均重合度  $4\sim 10$  のオリゴマーとし、次いで該オリゴマーを熔融重合させて固有粘度  $0.50\sim 0.65$  のプレポリマーとし、さらに該プレポリマーを固相重合させて固有粘度が  $0.65$  以上であるポリマーとする。

#### 【0055】

その際、出発原料の BHET は単独組成であることが好ましいが、結晶性等の調整のために小割合の第三成分、例えばアジピン酸、セバシン酸、IPA のようなジカルボン酸、1,4-CHDM、BD のようなグリコール等を含むことができる。第三成分の割合は最終ポリマーの特性設計によって変わるが、ジカルボン酸の場合には、出発原料全体の酸価が  $30 \text{ mg KOH/g}$  を超えないようにする、さらには BHET の酸成分当り  $0.5\sim 5$  モル%、特に  $0.5\sim 3$  モル%のジカルボン酸量とすることが好ましい。また、グリコールの場合には、BHET のグリコール成分当り  $0.5\sim 5$  モル%、特に  $0.5\sim 3$  モル%のグリコール量とすることが好ましい。

#### 【0056】

前記オリゴマー化反応および熔融重合反応の段階では、通常、副反応として DEG を生成する反応が起こる。しかし、PET 中に含まれる DEG 成分の量が多いと、ポリマー特性の低下をもたらすことから、この含有量を小さくすることが必要となる。

## 【0057】

前記反応段階でのDEGの副生は、反応系中の末端ヒドロキシエチルエステル基や遊離のEGが関与する反応であり、かつこれら末端基は反応初期に反応系中に多く存在することから、DEGの増加率は反応開始の段階において最も大きくなる。このことは、出発原料がBHETの本発明は、従来方法に比して困難な状況に置かれていることを示している。また、DEGは反応性がEGと同程度であって共重合されやすく、かつその沸点(約245℃)がEGの沸点(約198℃)より高いために、蒸留により反応系外へ除去するのは容易でない。

## 【0058】

本発明者の研究において、PET中に含まれるDEGの含有量を減少させるためには、生成したDEGを除去するよりも、EGを早急に系外に除去することによりDEGを生成させないようにすること、すなわち末端ヒドロキシエチルエステル基とEGとの直接または間接的な反応によるDEGの副生を抑制するには、オリゴマー化反応の段階においてできる限り素早く系内から遊離のEGを除去することが有効であり、これにより生成ポリマー中に含まれるDEG成分の含有量を減少させることができることが見出された。そして、この効果をさらに高めるには、前記したようにEGが高い沸点を有することから、EGを迅速に除去するには常圧下ではなく、減圧下で加熱することが有効であり、さらにその際、EGが反応系内で還流したり、滞留したりしないようにすることが重要であることが見出された。また、DEGの副生抑制は同時に水の副生を抑制することを意味し、その結果BHETや生成オリゴマーの加水分解を低減し、カルボキシル基の生成を抑え、反応系の酸価を低くすることができる。そして、低い酸価は環状三量体の副生を抑制する効果をもたらす。本発明におけるオリゴマー化反応および熔融重合反応は、上述の副反応を考慮して反応を進める必要がある。

## 【0059】

(縮合工程)

したがって、本発明においては、BHETのオリゴマー化は、BHETをオリゴマー化反応器に入れ、好ましくは重合触媒の存在下、7~70kPa、好ましくは10~30kPaの圧力に減圧し、温度220~270℃に加熱し、反応器内のEGを蒸発させながら縮合させ、平均重合度4~10のオリゴマーとすることができる。その際、反応器の上部およびEGの留出管を反応器内部の温度と同じように加熱することにより、EGの還流を防止するのが好ましい。上記圧力が7kPaよりも小さいと反応器内の内容物の突沸が起こり、一方70kPaよりも大きいとオリゴマー化に長時間を要してDEG増加の原因となる。また、上記温度が220℃よりも低いとオリゴマー化反応に長時間を要するため、やはりDEG増加の原因となり、好ましくない。さらにまた、このオリゴマー化の縮合反応は30~90分間で行うことが好ましい。

## 【0060】

前記縮合反応は、重合触媒および安定剤の存在下で行うことが好ましい。この重合触媒としては公知のものを用いることができ、例えば三酸化アンチモンや酢酸アンチモンなどのアンチモン化合物や、二酸化ゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物を好ましく用いることができる。触媒はEGに溶かし溶液の状態で添加してもよいし、EGに分散させ分散液の状態で添加してもよい。その際、触媒濃度は0.1~20重量%、さらには0.5~10重量%とするのが好ましい。また、安定剤としては、(亜)リン酸、(亜)リン酸ジメチル、(亜)リン酸トリメチル、(亜)リン酸トリフェニールなどのリン化合物や、トリメチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ベンジルメチルアミンなどの第3級アミンや、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムといったアミン化合物を用いるのが好ましい。重合触媒の使用量は公知の量で良く、例えばアンチモン化合物の場合アンチモン元素量で100~300ppm、さらには150~250ppm、ゲルマニウム化合物の場合ゲルマニウム元素量で50~200ppm、さらには80~160ppmが好ましい。また安定剤の使用量はリン化合物の場合リン元素量で20~40ppmが



好ましく、アミン化合物の場合、窒素元素量で1~100ppmが好ましい。

#### 【0061】

(熔融重合工程)

次に、所望の重合度のプレポリマーを得るために、系内の圧力を低下させかつ温度を上昇させて、上記オリゴマーの重縮合反応を行う。この反応は、通常、オリゴマーの重合度をさらに高める熔融重合装置で行う。また、プレポリマー化の反応は、1つの反応装置内でオリゴマー化に続いてプレポリマー化を行う回分式で行ってもよい。例えば、圧力を低下させかつ温度を上昇させて、最終的に25~140Paの圧力および270~290℃、好ましくは272~285℃の温度とすると、固有粘度(フェノール/テトラクロロエタン(1/1)の混合溶媒、25℃)が0.50~0.65、特に0.52~0.63であるPET(プレポリマー)を形成することができる。

#### 【0062】

(固相重合工程)

かくして得られるプレポリマーは、冷却固化して平均粒径1~5mmのペレットとし、所望により予備乾燥してから、比重が1.38以上になるまで結晶化させ、次いで結晶化させたペレットを190~230℃の温度で固相重合させ、固有粘度が0.65以上であるPETとする。

#### 【0063】

前記プレポリマーの予備乾燥は、60~100℃、4~12時間加熱することで行うのが好ましい。そして、前記プレポリマーの結晶化は、ペレットを窒素雰囲気下140~165℃の温度へ5~10分で昇温させ、さらに135~165℃で5~15時間加熱保持することで行うのが好ましい。この結晶化処理はペレットを乾燥する作用も奏するので、結晶化処理後のペレットは含水率の極めて少ないもの(通常、0.1重量%以下)である。そこで、この結晶化ペレットはそのまま固相重合に供することができる。もし、結晶化ペレットの水分率が高い場合、固相重合前に、好ましくは不活性ガス雰囲気下、120~170℃の温度で3.5~7.0時間かけての乾燥処理を行うことが好ましい。前記の結晶化、乾燥処理を施したプレポリマーペレットは、続いて、好ましくは不活性ガス雰囲気下または真空中、190~230℃の温度で固相重合させる。

#### 【0064】

その結果、固有粘度が0.65以上、末端カルボキシル基濃度が10eq/ton以下、環状オリゴマーの含有量が2,000ppm以下であるポリマー(固相重合ポリマー)が得られる。このポリマー(固相重合したPET)は、さらに、固有粘度が0.65~0.85、末端カルボキシル基濃度が6eq/ton以下、環状三量体の含有量が1,000~1,800ppmであることが好ましい。また、固相重合ポリマーのDEG含有量は3モル%以下、さらには1~3モル%であることが好ましい。

#### 【0065】

本発明における固相重合ポリマーは、さらに、290℃で30秒溶融保持した後の環状三量体の含有量が3,500ppm以下、好ましくは2,500~3,500ppmである特性を有する。そして、この固相重合ポリマーは、50~150℃の熱水または水蒸気と接触させて重合触媒を不活性化させることで、290℃で30秒溶融保持したときの環状三量体の含有量増加を300ppm以下にすることができる。その際、熱水または水蒸気との接触時間は0.1~16時間、さらには0.5~8時間であることが好ましい。

#### 【0066】

したがって、本発明によれば、固相重合ポリエチレンテレフタレートであって、(a)固有粘度が0.65以上、(b)末端カルボキシル基濃度が10eq/ton以下、(c)環状オリゴマーの含有量が2,000ppm以下であり、(d)290℃で30秒溶融保持した後の環状三量体の含有量が3,500ppm以下、特に2,500~3,500ppmであることを特徴とする成形用ポリマーを提供することができる。また、固相重合後に上記温水または水蒸気処理を行ったポリエチレンテレフタレートであって、290℃で30秒溶融保持したときの環状三量体の含有量増加が300ppm以下であることを特

徴とする成形用ポリエチレンテレフタレートを提供することができる。

【0067】

なお、本明細書における特性は、下記の方法によって測定したものである。

【0068】

(1) ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの純度

試料を5mg精秤し、クロロホルムを用いて約100ppmの溶液を調製し、これを液体クロマトグラフ法(島津製作所製 LC-6A型)にて分析して、モノマー量を求めた。

【0069】

(2) 末端カルボキシル基濃度

試料0.3gをベンジルアルコール30mlに加熱溶解したのち冷却し、これにクロロホルム20mlを加えて希釈した後、フェノールレッドを指示薬として、0.01N-水酸化カリウム水溶液により滴定し、測定した。

【0070】

(3) 酸価

JIS K0070に準ずる中和滴定法により測定した。

【0071】

(4) 光学密度

試料5mgをメタノールに溶解して10重量%メタノール溶液とし、UVmini1240(島津製作所製)によりセル長10mmで、ブランクはメタノールを用いてゼロ点補正し、この溶液の380nmの吸光度を測定した。

【0072】

(5) イオン含有量

カチオン含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)でセイコー電子工業製のSPS4000型を用いて測定し、アニオン含有量はイオンクロマトグラフ法で横河電機製のIC7000S型およびDIONEX社製のDX-300型を用いて測定した。

【0073】

(6) オリゴマーの平均重合度とその量

試料を5mg精秤し、クロロホルムを用いて約100ppmの溶液を調製し、これを液体クロマトグラフ法(島津製作所製LC-6A型)にて分析して、各重合度のオリゴマー量を求めた。

【0074】

(7) ポリマーの固有粘度

フェノール/テトラクロロエタン(1/1)の混合溶媒を用い、試料を濃度0.4g/100mlとなるように加え、25℃で測定して求めた。

【0075】

(8) ジエチレングリコールの含有量

前記オリゴマーの分析と同様に、液体クロマトグラフ法により測定した。

【0076】

(9) ポリマーの色調

カラーハンター法による、日本電子工業製の色差計NZ-Σ80型を用いて、ポリマーのL, a, bを測定した。

【実施例】

【0077】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに説明する。

【0078】

<実施例1>

(縮合工程)

酸価0.9mg KOH/g、光学密度0.002、イオン含有量0.5ppmおよび純



度 99.0 重量%の高純度ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET) 64.9 kg、イソフタル酸(IPA) 0.9 kg、三酸化アンチモン 12.0 g、酢酸コバルト 2.1 g およびリン酸トリメチル 6.8 g を反応装置に仕込み、系内を窒素置換してから真空ポンプにて内圧を 15 kPa に減圧するとともに、25 分かけて内温を 120℃ から 235℃ に昇温し、そして副生するエチレングリコール(EG)を溜去しながら 60 分かけてオリゴマー化を行った。得られたオリゴマーの平均重合度は約 5 であった。

#### 【0079】

##### (溶融重合工程)

次いで、該オリゴマーを重合装置に移し、内温を 235℃ から 270℃ に 75 分かけて昇温させると共に、13 分かけて内圧を 40 kPa まで、続いて 50 分かけて 100 Pa にまで減圧し、その後さらに 12 分かけて 40 Pa 以下に減圧にして初期重合を行った。次いで、内温を 273℃ に昇温し、内圧を 40 Pa 以下に保持しながら 70 分間後期重合を行い、固有粘度 0.54 のポリエチレンテレフタレート(PET)を得た。

#### 【0080】

##### (固相重合工程)

得られた PET (プレポリマー) をペレットとし、窒素雰囲気中 135℃ で 10 時間保持して結晶化させた後、回転式固相重合装置に仕込み、ペレットを徐々に回転させながら 40 Pa の真空下、220℃ で 36 時間固相重合を行った。得られた固相重合ポリマーは、固有粘度 0.79、末端カルボキシル基濃度 0.3 eq/ton、ジエチレングリコール(DEG)の含有量 1.9 モル%、ポリマーの色調(b 値) 0.7、環状三量体の含有量 1,630 ppm の特性を有していた。

#### 【0081】

このポリマーを溶融温度 290℃、滞留時間 30 秒で、射出成形機(日精樹脂工業:FN-1000-12A)を用いて成形板を射出成形した。得られた成形板は、ポリマー固有粘度が 0.76、末端カルボキシル基濃度が 12.0 eq/ton、環状三量体の含有量が 2,730 ppm であった。このことから、この固相重合ポリマーは耐熱ペットボトルに使用可能なレベルにあることが明らかになった。

#### 【0082】

##### <比較例 1>

##### (縮合工程)

実施例 1 で用いた高純度 BHET 45.4 kg、テレフタル酸(TPA) 12.7 kg、IPA 0.9 kg、三酸化アンチモン 12.0 g、酢酸コバルト 2.1 g およびリン酸トリメチル 6.8 g を反応装置に仕込み、系内の雰囲気を窒素置換し、常圧下、ジャケット温度 260℃ で副生する水を溜去させながら 60 分間エステル化反応(オリゴマー化反応)を行った。得られたオリゴマーの平均重合度は約 5 であった。

#### 【0083】

##### (溶融重合工程)

次いで、該オリゴマーを重合装置に移し、内温を 235℃ から 270℃ に 75 分かけて昇温させると共に、13 分かけて内圧を 40 kPa まで、続いて 50 分かけて 100 Pa にまで減圧し、その後さらに 12 分かけて 40 Pa 以下に減圧にして初期重合を行った。次いで、内温を 273℃ に昇温し、内圧を 40 Pa 以下に保持しながら 70 分間後期重合を行い、固有粘度 0.59 の PET を得た。

#### 【0084】

##### (固相重合工程)

得られた PET (プレポリマー) をペレットとし、窒素雰囲気中 135℃ で 10 時間保持して結晶化させた後、回転式固相重合装置に仕込み、ペレットを徐々に回転させながら 40 Pa の真空下、215℃ で 20 時間固相重合を行った。得られた固相重合ポリマーは、固有粘度 0.82、末端カルボキシル基濃度 24.3 eq/ton、DEG の含有量 2.5 モル%、ポリマーの色調(b 値) 0.9、環状三量体の含有量 3,810 ppm の特性を有していた。

## 【0085】

得られた固相重合ポリマーを使用して、実施例1の条件下に290℃で成形した。得られた成形板は、ポリマー固有粘度が0.79、カルボキシル基濃度が29.7 eq/ton、環状三量体の含有量が4,090 ppmであった。このことから、この固相重合ポリマーは耐熱ペットボトルに使用できないレベルにあることが明らかになった。

## 【0086】

## &lt;比較例2&gt;

## (縮合工程)

TPA 43.3 kgとEG 23.8 kgの混合物を、予め1.0 kgのBHETを仕込み250℃の温度に保持したエステル化槽に4時間かけて順次供給した。供給終了後1時間かけてエステル化率97%までエステル化反応(オリゴマー化反応)を進行させた。

## 【0087】

## (溶融重合工程)

次いで該反応物を溶融重合反応装置に移し、三酸化アンチモン12.0 g、酢酸コバルト2.1 gおよびリン酸トリメチル6.8 gを添加して275℃、2 kPaの減圧下で1時間初期重合(溶融重合)を行い、続いて50 Paの減圧下、277℃で2時間後期重合(溶融重合)を行い、固有粘度0.58のPETを得た。

## 【0088】

## (固相重合工程)

得られたPET(プレポリマー)をペレットとし、窒素雰囲気中135℃で10時間保持して結晶化させた後、回転式固相重合装置に仕込み、ペレットを徐々に回転させながら40 Paの真空下、215℃で22時間固相重合を行った。得られた固相重合ポリマーは、固有粘度0.83、末端カルボキシル基濃度24.0 eq/ton、DEGの含有量2.4 mol%、ポリマーの色調(b値)-0.9、環状三量体の含有量4,070 ppmの特性を有していた。

## 【0089】

得られた固相重合ポリマーを使用して、実施例1の条件下に290℃で成形した。得られた成形板は、ポリマー固有粘度が0.80、カルボキシル基濃度が26.1 eq/ton、環状三量体の含有量が4,350 ppmであった。このことから、この固相重合ポリマーは耐熱ペットボトルに使用できないレベルにあることが明らかになった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0090】

本発明は、環状三量体の含有量の少ない成形用ポリエチレンテレフタレート、特に耐熱ボトル用ポリエチレンテレフタレートを製造、使用する産業に有用である。さらに、出発原料として屑ポリエチレンテレフタレート、特にペットボトルのケミカルリサイクルで得られたビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを用いると、PET to PETのリサイクル化を実現することができ、環境にやさしい技術としてこれからの産業に有用である。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【解決課題】 本発明は、環状三量体の含有量の少ない成形用ポリエチレンテレフタレートを製造する方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、(1) イオン含有量が 10 ppm 以下、酸価が 30 mg KOH / g 以下であるビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを縮合させて平均重合度 4 ~ 10 のオリゴマーとする縮合工程、(2) 該オリゴマーを溶融重合させて固有粘度 0.50 ~ 0.65 のプレポリマーとする溶融重合工程、および(3) 該プレポリマーのペレットを結晶化させてから 190 ~ 230 °C の温度で固相重合させ、固有粘度が 0.65 以上であるポリエチレンテレフタレートとする固相重合工程、からなる成形用ポリエチレンテレフタレートの製造方法およびかかる方法により得られる特定の性質を有する成形用ポリエチレンテレフタレートである。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 4 9 6 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 9 8 0 5 9 4 6 8 ]

1. 変更年月日 2 0 0 1 年 6 月 1 3 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目 1 8 番 1 号

氏 名 株式会社アイエス